

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-225543

⑬ Int. Cl.⁴C 03 B 37/014
G 02 B 6/00

識別記号

3 5 6

庁内整理番号

Z-7344-4G
A-7370-2H

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 光ファイバ母材の製造方法

⑯ 特 願 昭62-58393

⑰ 出 願 昭62(1987)3月13日

⑱ 発 明 者 飯 野 顯 千葉県市原市八幡海岸通6番地 古河電気工業株式会社千
葉電線製造所内

⑱ 発 明 者 小 粥 幹 夫 千葉県市原市八幡海岸通6番地 古河電気工業株式会社千
葉電線製造所内

⑱ 発 明 者 松 田 美 一 千葉県市原市八幡海岸通6番地 古河電気工業株式会社千
葉電線製造所内

⑱ 発 明 者 松 原 邦 弘 千葉県市原市八幡海岸通6番地 古河電気工業株式会社千
葉電線製造所内

⑲ 出 願 人 古河電気工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 齋藤 義雄

明 細 書

1 発明の名称 光ファイバ母材の製造方法

2 特許請求の範囲

(1) SiO_2 を主成分とする光伝送体用の多孔質ガラス体を、加熱条件下で脱水ならびに透明ガラス化して光ファイバ母材を得る方法において、上記脱水雰囲気、少なくともフッ素を含む化合物ガスにより形成するとともに、当該脱水雰囲気、上記透明ガラス化雰囲気のうち、少なくともその一方を還元性雰囲気により形成し、これら雰囲気中に上記多孔質ガラス体を入れて、当該多孔質ガラス体を脱水ならびに透明ガラス化することを特徴とする光ファイバ母材の製造方法。

(2) 脱水雰囲気に多孔質ガラス体を入れて、その多孔質ガラス体を脱水した後、当該多孔質ガラス体を透明ガラス化雰囲気に入れて、当該多孔質ガラス体の透明ガラス化する特許請求の範囲第1項記載の光ファイバ母材の製造方法。

(3) 脱水雰囲気と透明ガラス化雰囲気とを共有する雰囲気中に多孔質ガラス体を入れて、当該多孔

質ガラス体の脱水と透明ガラス化とを同時に行なう特許請求の範囲第1項記載の光ファイバ母材の製造方法。

(4) 脱水雰囲気が SiF_4 、 CF_4 、 SF_6 、 CCl_2F_2 、 CClF_3 、 CCl_3F の一つ以上を含んでいる特許請求の範囲第1項ないし第3項いずれかに記載の光ファイバ母材の製造方法。

(5) 還元性雰囲気が CO ガス、 SO ガス、 NO ガスの一つ以上を含んでいる特許請求の範囲第1項ないし第3項いずれかに記載の光ファイバ母材の製造方法。

3 発明の詳細な説明

『産業上の利用分野』

本発明は光伝送分野で用いられる光ファイバの母材を製造する方法に関する。

『従来技術』

光ファイバを応用したシステムは公衆通信のみならず、各種プラントの計装などを含む広範囲の分野で活用されており、その光ファイバ母材は、もっぱらVAD法、OVD法、MCVD法などに

より製造される。

これら各法により製造された光ファイバ母材からは、理論限界に近い低損失の光ファイバが得られるが、より低損失の光ファイバを得るには、上述した製造方法におけるプロセスの十分な管理、吟味が必要である。

特に、光ファイバの使用波長を $1.3\mu\text{m}$ 帯としたとき、OH基による吸収ピーク（波長 $1.38\mu\text{m}$ ）の強さが影響するので、上記光ファイバ母材の製造工程において低損失化のための脱水処理が不可欠となる。

一般に、VAD法、OVD法により製造した多孔質ガラス体（光ファイバ母材の前身）の脱水手段として、塩素ガス雰囲気中にて当該多孔質ガラス体を脱水処理することが多いが、フッ素化合物ガスを含む雰囲気中にて上記多孔質ガラス体を脱水処理した場合、その多孔質ガラス体の透明ガラス化温度をさげる上で有効であると報告されている。

すなわち、多孔質ガラス体をフッ素化合物ガス

を含む雰囲気中で脱水処理した場合、フッ素がその多孔質ガラス体に浸透するので、爾後の透明ガラス化温度がさがり、透明ガラス化炉（電気炉）の運転コストの節減することができる。

「発明が解決しようとする問題点」

しかし、多孔質ガラス体をフッ素化合物ガスを含む雰囲気中で脱水処理した場合、その処理工程において構造欠陥が生じ、これがつぎのような問題を惹き起こす。

すなわち、多孔質ガラス体を脱水処理、透明ガラス化処理して得た光ファイバ母材から光ファイバをつくり、これを心線として光ケーブルを構成した場合、当該光ケーブル内にわずかでも H_2 分子が発生すると、その H_2 分子が光ファイバ中に拡散して上記構造欠陥と反応し、水素ロス増による吸収ピーク（波長 $1.52\mu\text{m}$ ）が出現する。

したがって、上記光ファイバの場合、長期安定性に欠ける。

本発明は上記の問題点に鑑み、水素ロス増の原因となる構造欠陥の発生を抑制することができる

光ファイバ母材の製造方法を提供しようとするものである。

「問題点を解決するための手段」

本発明は所期の目的を達成するため、 SiO_2 を主成分とする光伝送体用の多孔質ガラス体を、加熱条件下で脱水ならびに透明ガラス化して光ファイバ母材を得る方法において、上記脱水雰囲気を、少なくともフッ素を含む化合物ガスにより形成するとともに、当該脱水雰囲気、上記透明ガラス化雰囲気のうち、少なくともその一方を還元性雰囲気により形成し、これら雰囲気中に上記多孔質ガラス体を入れて、当該多孔質ガラス体を脱水ならびに透明ガラス化することを特徴とする。

「作用」

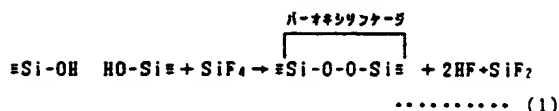
本発明の脱水処理では、フッ素を含む化合物ガスにより脱水雰囲気を形成しているので、当該雰囲気中で脱水された後の多孔質ガラス体を透明ガラス化するとき、その透明ガラス化温度を低くすることができる。

さらに本発明では、上記脱水雰囲気、透明ガラ

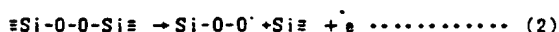
ス化雰囲気のうち、少なくともその一方を還元性雰囲気により形成しているので、当該雰囲気中で多孔質ガラス体を処理して得た光ファイバ母材には構造欠陥がなく、その光ファイバ母材からは波長 $1.52\mu\text{m}$ での吸収ピークのない光ファイバ、すなわち長期安定性のある光ファイバが得られる。

以下、その理由を述べる。

多孔質ガラス体を、フッ素を含む化合物ガス中で処理すると、(1) 式に示すようにパーオキシリンケージ(Peroxy Linkage)が発生し、このパーオキシリンケージは、光ファイバ母材の段階でも残存する。



パーオキシリンケージは、光ファイバ母材を紡糸（加熱延伸）した際、(2) 式の反応を起して切れる。



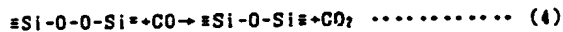
ここに水素分子が存在すると、(3)式のようになる。



上記における $\equiv\text{SiH}$ は、波長 $4.4\mu\text{m}$ 付近にきわめて大きな吸収ピークをもち、その伸縮振動の第3倍音が、波長 $1.52\mu\text{m}$ の吸収ピークを惹き起こす。

本発明方法では、さらに多孔質ガラス体を、 H_2 とともに還元剤(例えば CO)を含有させた雰囲気に曝す。

こうした場合、前記(1)式により脱水された後の多孔質ガラス体中のパーオキシリンケージは、(4)式の反応により還元され、変化する。



すなわちパーオキシリンケージは、 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ に変化する。

かかる $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 結合はきわめて強固であり、上記紡糸時において、その結合が殆ど切断されない。

コア用の多孔質ガラス層2とクラッド用の多孔質ガラス層3とからなる。

一例として、コア用多孔質ガラス層2は SiO_2 - GeO_2 系からなり、クラッド用の多孔質ガラス層3は純粋 SiO_2 からなる。

第1図において、加熱炉4はガス入口5、ガス出口6を有する石英製の炉心管7と、その炉心管7の外周に設けられた電気ヒータ8とで構成されている。

第2図の光ファイバ母材11は、上述した多孔質ガラス体1を本発明方法により処理して得たものであり、かかる光ファイバ母材11はコア用ガラス12、クラッド用ガラス13を備えている。

第3図は上述した多孔質ガラス体1を作製するための手段(VAD法)を例示したものである。

第3図において、コア合成用のバーナ21およびクラッド合成用のバーナ22、23、24は、いずれも多重管構造(四重管構造)からなり、これらの基端部には所定のガス供給系が接続されている。

第3図において、排気管25は、多孔質ガラス体

これは、電子スピン共鳴(E.S.R.)測定において、 $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$ や $\cdot\text{Si}\equiv$ が殆ど検出されないことから推定できる。

このように $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 結合が、上記紡糸によっても切断されないので、光ファイバ母材には $\equiv\text{Si}$ が生ぜず、かくて当該母材中に水素が侵入しても、 $\equiv\text{SiH}$ が発生しない。

ゆえに、本発明方法により製造された光ファイバ母材から、光ファイバをつくる場合、 SiH に起因すると考えられる波長 $1.52\mu\text{m}$ の吸収ピークの発生を抑制することができ、長期安定性のある光ファイバが得られる。

【実施例】

以下、本発明方法の実施例につき、図面を参照して説明する。

第1図は多孔質ガラス体を脱水ならびに透明ガラス化するための手段を例示したものである。

第1図において、石英系の多孔質ガラス体1は

1、各バーナ21~24等と対応して所定の位置に配置されており、これら各バーナ21~24、排気管25は、周知の通り、反応容器(図示せず)に組みつけられている。

第3図のVAD法において、上述した多孔質ガラス体1をつくる時、コア合成用のバーナ21には SiCl_4 、 GeCl_4 、 H_2 、 O_2 、 Ar などが供給され、クラッド合成用の各バーナ22、23、24には SiCl_4 、 H_2 、 O_2 、 Ar などが供給され、これら各バーナ21、22、23、24へ供給した各ガスの火炎加水分解反応により生成されたガラス微粒子が、回転しながら上昇するターゲット(図示せず)に噴射かつ堆積されて、 SiO_2 - GeO_2 ($\Delta n=0.3\%$)からなるコア用多孔質ガラス層2と純粋 SiO_2 からなるクラッド用多孔質ガラス層3、すなわち、多孔質ガラス体1が作製される。

かかる多孔質ガラス体1が単一モード用であるとき、透明ガラス化後におけるコア用ガラス12：クラッド用ガラス13が1：7となるように、コア用多孔質ガラス層2とクラッド用多孔質ガラス層

3 との外径比が設定される。

上述した手段で作製された多孔質ガラス体1を第1図の手段で脱水ならびに透明ガラス化するとき、炉心管7内は、フッ素を含む化合物ガスを介して脱水雰囲気、かつ、例えばCOを含む還元性雰囲気に保持されるとともに、これら雰囲気内すなわち炉心管7内が、電気ヒータ8により高温に保持される。

多孔質ガラス体1は、かかる雰囲気内に挿入されて脱水ならびに透明ガラス化され、光ファイバ母材11となる。

つぎに、本発明の具体例とその比較例について説明する。

具体例

第1図の手段で多孔質ガラス体1を脱水、透明ガラス化するとき、つぎの態様で実施した。

脱水工程のとき、電気ヒータ8により、炉心管7内における最高温度を800℃に保持するとともに、その炉心管7内の脱水雰囲気をHe:24 l/minとCO:1ml/minとSiF₄:110 l/minとで形成し、多

から単一モード被覆光ファイバをつくり、これら光ファイバのカットオフ波長を測定したところ、各カットオフ波長は、1.2 ~ 1.3 μm の範囲内にあった。

上記において、紡糸により得られた各光ファイバから、それぞれ1000mm長ずつ分取し、これらを100℃、100%の水素雰囲気中入れ、30分間処理して取り出した後、空气中(室温)に24時間放置した。

その後、上記各光ファイバの波長-損失特性をモノクロメータにより測定し、これら光ファイバに波長1.52 μmの吸収ピークが現われるか否かを確認したところ、いずれの光ファイバにも、その吸収ピークが認められなかった。

これは前記各式で説明した通り、水素と反応して当該吸収ピークを発生させる構造欠陥が光ファイバ存在しないことを示している。

比較例

多孔質ガラス体の脱水および透明ガラス化、ブリフォームロッドの作製、光ファイバの紡糸とそ

の孔質ガラス体1を引下速度:150mm/hにて移動させて当該母材1を脱水した。

透明ガラス化工程のとき、炉心管7の上記最高温度を1400℃に保持するとともに、炉心管7内の透明ガラス化雰囲気を、He:24 l/minで形成し、上記引下速度で脱水後の母材1を透明ガラス化した。

これら脱水工程、透明ガラス化工程を経て得られた光ファイバ母材11を加熱延伸により減径した後、これに無水合成石英管をジャケットして紡糸用ブリフォームロッドとした。

かかるブリフォームロッドから光ファイバを紡糸するとき、その紡糸温度を約2000℃、線引速度を80m/min、線引牽力を15gに設定して、光ファイバを紡糸するとともに、その紡糸直後の光ファイバを紫外線硬化性樹脂により被覆した。

かくて得られた単一モード光ファイバの外径は125 μmφであり、その被覆外径は400 μmφであった。

上記のようにして、三本のブリフォームロッド

の被覆など、これらの工程を介してそれぞれ三本の単一モード被覆光ファイバをつくる時、透明ガラス化雰囲気を還元性雰囲気にしない以外は、具体例と同様にした。

これら光ファイバのカットオフ波長は、前記と同様、1.2 ~ 1.3 μm の範囲内であった。

さらに紡糸により得られた各光ファイバから、それぞれ1000mm長ずつ分取したものを、具体例と同様に水素処理し、空气中(室温)に24時間放置した。該各光ファイバの波長-損失特性をモノクロメータにより測定し、これら光ファイバに波長1.52 μmの吸収ピークが現われるか否かを確認したところ、いずれの光ファイバにも、その吸収ピークが現われた。

上記吸収ピークが現われたことにより、これら光ファイバには構造欠陥があると推定できる。

本発明方法の場合、脱水処理、透明ガラス化処理する多孔質ガラス体は、OVD法により作製されたもの、ゾルゲル法を介して作製されたものでもよい。

本発明方法の場合、脱水処理を先行し、透明ガラス化処理を後行してよいほか、脱水処理、透明ガラス化処理を同時に行なってもよい。

また、前記実施例では脱水雰囲気、フッ素を含む化合物ガスにより形成し、これにCOガス等の還元性ガスを含有させて還元性雰囲気としたが、かかる脱水雰囲気を還元性雰囲気とせず、透明ガラス化工程を還元性雰囲気としてよい。

本発明方法の脱水雰囲気は、 SiF_4 のほか、 CF_4 、 SF_6 、 CCl_2F_2 、 CClF_3 、 CCl_3F など、フッ素を含む化合物ガスを一つ以上含んでいけばよい。

本発明方法の透明ガラス化雰囲気も、COガスのほか、 SO ガス、 NO ガスなど、任意の還元剤の一つ以上含んでいけばよい。

本発明の場合、加熱炉の炉心管としてカーボン製のものが用いられることがある。

「発明の効果」

以上説明した通り、本発明に係る光ファイバ母材の製造方法は、脱水雰囲気を、少なくともフッ素を含む化合物ガスにより形成し、当該脱水雰囲

気、透明ガラス化雰囲気のうち、少なくともその一方を還元性雰囲気により形成し、これら雰囲気中に上記多孔質ガラス体を入れて、所定の多孔質ガラス体を脱水ならびに透明ガラス化するから、透明ガラス化温度が低くなるのはもちろん、水素ロス増の原因となる構造欠陥の発生を抑制することができる。

4 図面の簡単な説明

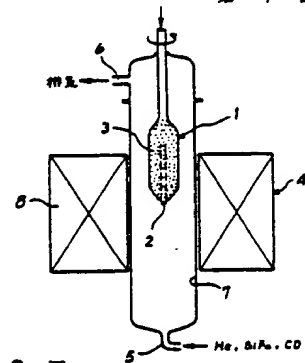
第1図は本発明方法の一実施例を略示した説明図、第2図は本発明方法により製造された光ファイバ母材の断面図、第3図は本発明に用いる多孔質ガラス体の製造例を略示した説明図である。

- 1.....多孔質ガラス体
- 2.....コア用多孔質ガラス層
- 3.....クラッド用多孔質ガラス層
- 4.....加熱炉
- 5.....加熱炉のガス入口
- 6.....加熱炉のガス出口
- 7.....加熱炉の炉心管
- 8.....加熱炉の電気ヒータ

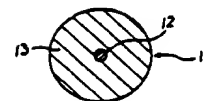
- 11.....光ファイバ母材
- 12.....コア用ガラス
- 13.....クラッド用ガラス

代理人 弁理士 斎藤 義雄

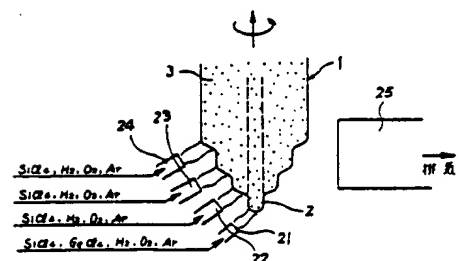
第1図



第2図



第3図



手続補正書

昭和63年 1月29日

特許庁長官 殿

- 1 事件の表示 特願昭62-58393
- 2 発明の名称 光ファイバ母材の製造方法
- 3 補正をする者
事件との関係 特許出願人
古河電気工業株式会社

- 4 代理人 〒100
東京都千代田区有楽町1丁目6番6号小谷ビル
電話 (591) 8781・(580) 8812
(9043) 弁理士 斎藤 義雄

- 5 補正命令の日付(自発)

- 6 補正の対象
明細書の「特許請求の範囲」「発明の詳細な説明」の各欄

- 7 補正の内容
別紙の通り

方式
特許



特許請求の範囲

- (1) SiO_2 を主成分とする光伝送体用の多孔質ガラス体を、加熱条件下で脱水ならびに透明ガラス化して光ファイバ母材を得る方法において、上記脱水雰囲気、少なくともフッ素を含む化合物ガスにより形成するとともに、当該脱水雰囲気、上記透明ガラス化雰囲気のうち、少なくともその一方を還元性雰囲気により形成し、これら雰囲気中に上記多孔質ガラス体を入れて、当該多孔質ガラス体を脱水ならびに透明ガラス化することを特徴とする光ファイバ母材の製造方法。
- (2) 脱水雰囲気中に多孔質ガラス体を入れて、その多孔質ガラス体を脱水した後、当該多孔質ガラス体を透明ガラス化雰囲気中に入れて、当該多孔質ガラス体の透明ガラス化する特許請求の範囲第1項記載の光ファイバ母材の製造方法。
- (3) 脱水雰囲気と透明ガラス化雰囲気とを共有する雰囲気中に多孔質ガラス体を入れて、当該多孔質ガラス体の脱水と透明ガラス化とを同時に行なう特許請求の範囲第1項記載の光ファイバ母材の製造方法。

補正の内容

- 1) 特許請求の範囲を別紙の通り補正します。
- 2) 明細書第15頁13行目の「 NO ガスなど、」を「 NO ガス、 H_2 ガス、 D_2 ガスなど、」と補正します。

以上

製造方法。

- (4) 脱水雰囲気が SiF_4 、 CF_4 、 SF_6 、 CCl_2F_2 、 CClF_3 、 CCl_3F の一つ以上を含んでいる特許請求の範囲第1項ないし第3項いずれかに記載の光ファイバ母材の製造方法。
- (5) 還元性雰囲気が CO ガス、 SO ガス、 NO ガス、 H_2 ガス、 D_2 ガスの一つ以上を含んでいる特許請求の範囲第1項ないし第3項いずれかに記載の光ファイバ母材の製造方法。